

МУСТАКИМОВ ЭДУАРД РИНАТОВИЧ

**АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ**

05.17.04 - технология органических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2003

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии
Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Ахмедьянова Раиса Ахтямовна

кандидат химических наук
Угрюмов Олег Викторович

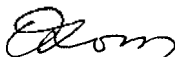
Ведущая организация: ГУП "Всероссийский научно-исследовательский
институт углеводородного сырья" (г. Казань)

Защита диссертации состоится " 5 " июля 2003 года в " 11³⁰ " часов
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском
государственном технологическом университете по адресу: 420015, г.
Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан " 2 " июля " 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Высшие алкилбензолы, алкилнафталины находят широкое применение при получении поверхностно-активных веществ бытового и технического назначения, в качестве универсальных смазочных материалов, присадок к ним и в других целях.

В настоящее время синтез **алкилированных** в ядро ароматических соединений основан на реакциях ароматических углеводородов (АРУ) с олефинами или **галогеналканами** в присутствии **алпротонных** и, в некоторых случаях, **протонных** кислот. Успешно зарекомендовали себя **цеолитсодержащие** катализаторы, благодаря своим высоким кислотным свойствам и регулярной кристаллической структуре. Однако, в настоящее время, производство цеолитов и катализаторов на их основе связано с большими материальными затратами. Кроме того, применение цеолитов в реакции алкилирования АРУ высокомолекулярными олефинами приводит к их **закоксованию** и, тем самым, к дезактивации. Получение высших **алкилароматических соединений** с использованием хлористого алюминия осложнено большим количеством **сточных вод**, а сам катализатор дорог. Наибольший интерес в качестве **алкилирующих агентов** представляют олефины и, в особенности, линейные **олефины** - продукты олигомеризации этилена. Они сравнительно дешевы и доступны, и **позволяют** получать **алкилароматические** соединения со значительным выходом.

В связи с этим, поиск не дорогих высокоэффективных катализаторов алкилирования на базе сырья, обеспеченного территориально, является **актуальным**, а применение в качестве алкилирующих агентов узких фракций высших линейных **α -олефинов** имеет большое народнохозяйственное значение.

Цель работы заключалась в исследовании и разработке способа получения высших линейных **алкилбензолов** и **алкилнафталинов** в присутствии новых каталитических систем на основе активированных бентонитовых глин. Выбор бентонитовых глин для создания дешевых и экономичных катализаторов позволит, по-нашему мнению, создать безотходный способ получения алкилароматических углеводородов, так как после потери активности, катализатор может быть использован в качестве компонента буровой жидкости совместно с продуктами реакции без разделения реакционной смеси.

В задачу работы входило:

- выявление возможности использования **глин** месторождений Республики Татарстан для получения катализаторов алкилирования ароматических углеводородов **α -олефинами**;
- изучение различных форм активации бентонитовых **глин** и использование их в качестве катализатора алкилирования бензола, нафталина и их **гомолог** узкими фракциями высших α -олефинов C_nH_{2n} , где $n = 8 - 24$ и **промышленными** фракциями;

В руководстве работой принимал участие к.х.н., профессор **Чиркунов Э.В.**

- исследование процесса модификации бентонитовых глин ионами металлов переменной валентности и установление влияния природы металла на выход и состав продуктов **алкилирования**;
- определение количественных характеристик реакции алкилирования бензола, нафталина и их гомологов высшими α -олефинами на бентонитовых глинах;
- оценка факторов и перспектив применения модифицированных бентонитовых глин в реакциях алкилирования;
- разработка оптимальных условий получения высших алкил-замещенных ароматических углеводородов на бентонитовых глинах.

Научная новизна. Выявлено влияние длины алкильной цепи линейного α -олефина на выход и распределение моно- и диалкилпроизводных ароматических соединений в алкилате.

Установлено, что при алкилировании ароматических углеводородов высшими α -олефинами в присутствии новых каталитических систем реакционная способность α -олефинов падает с увеличением молекулярной массы олефина. По реакционной способности ароматические углеводороды располагаются в ряд: бензол > толуол > **этилбензол** > *n*-ксилол > **изопропилбензол** > *m*-ксилол > *o*-ксилол > нафталин.

Показана одинаковая активность в реакциях алкилирования **гранулированной** и не гранулированной форм модифицированной бентонитовой глины.

Кинетические параметры реакции алкилирования бензола деценом-1 в присутствии Со-модифицированного бентонита дают возможность определять характеристики промышленных реакторов алкилирования в выбранном диапазоне температур.

Практическая значимость. На основании результатов исследований показана возможность использования природных глин Татарстана в качестве сырья для приготовления катализаторов алкилирования АРУ высшими олефинами.

Получены новые каталитические системы на основе природных бентонитовых глин в H/NH_3 -форме и Со-модифицированной форме.

Получены уравнения регрессии и определены оптимальные условия для процессов алкилирования бензола α -додеценом и α -тетракозеном, а также нафталина α -додеценом на Со-модифицированном катализаторе.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на конференциях Казанского государственного технологического университета (г. Казань, 2000 - 2003 г.) и на VI международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов (г. Нижнекамск, 2002 г.).

Публикации. По материалам диссертации имеется 6 публикаций, в том числе 3 статьи в центральных и 3 статьи в региональных изданиях.

Объем и структура работы. Работа оформлена на 135 страницах, содержит 40 таблиц, 13 рисунков и библиографию, включающую 196 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Первая глава посвящена описанию современных представлений о механизме и практике алкилирования ароматических углеводородов α -олефинами, спиртами и хлоралканами с использованием различных каталитических систем, сравнению их каталитической активности, механизма их действия, влиянию их на выход и состав продуктов реакции. Вторую главу предваряет краткий литературный и патентный обзор по применению в реакциях алкилирования АРУ природных глин. Описана структура и состав природной бентонитовой глины и методика приготовления катализаторов на ее основе. Представлены исследование и обсуждение полученных результатов по алкилированию в различных условиях разнообразных ароматических соединений узкими и широкими фракциями олефинов с использованием активированных бентонитов. Приводятся результаты поиска оптимальных условий для процессов алкилирования. Предложена принципиальная технологическая схема алкилирования АРУ высшими α -олефинами. Освещены кинетические аспекты реакций алкилирования бензола деценом-1 на Со-форме бентонита. Третья глава содержит описание проведенного эксперимента.

Алкилирование АРУ на H/NH_3 -форме природных бентонитов.

Активность глин, цеолитов и алюмосиликатов, селективность процесса алкилирования с их использованием тесно связаны с природой, геометрией и атомной структурой каталитической поверхности катализатора, процессами диффузии, адсорбции и десорбции реагирующих молекул и продуктов реакции. Рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре типа ДРОН-2М с автоматической системой регистрации было проведено изучение структуры природной бентонитовой глины - объекта нашего исследования. В совокупности с результатами рентгенофазового анализа и данными определения химического состава можно утверждать, что основой бентонитовой глины является монтмориллонит.

Не активированные глины не проявляют каталитической активности. В сравнении с необработанной природной бентонитовой глиной, активность H/NH_3 -формы бентонита (B_H) связана с образованием у катализатора сильной протонной кислотности. Для получения катализаторов на основе природных глин их подвергают обработке кислотами, что приводит к значительному обеднению катализаторов алюминием и потере ими механической прочности. Нами выбран более мягкий способ перевода глины в B_H -форму путем обработки ее солями аммония и последующей стабилизацией путем термообработки. Этот способ, по нашему мнению, сохраняет не только структуру минерала монтмориллонита, но также позволяет перейти к получению катализаторов, модифицированных ионами различных металлов.

Было изучено алкилирование бензола узкими фракциями α -олефинов C_nH_{2n} ($n = 8 - 20$) при 80 и 250 °С; при мольном соотношении АРУ /

олефин 10:1, и массовом соотношении АРУ / Б_н 1:1 (таблица 1).

Таблица 1. Алкилирование бензола олефинами на Н/НН₃-бентоните и физ.-хим. характеристики продуктов. Бензол / олефин 10:1 (мольн.), бензол / КТГ 1:1 (масс.).

№	Олефин	Продукт	T _{кип. фр.} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ , г/м	M, г/моль	Выход*, %
T = 80 °C, время 2 ч							
1.	C ₈ H ₁₆	II фр.	97 – 102	1.470	0.8502	193	81.0
		куб. ост.	–	1.462	0.8483	309	7.8
2.	C ₁₀ H ₂₀	II фр.	114 – 121	1.477	0.8494	214	82.4
		куб. ост.	–	1.465	0.8479	364	10.1
3.	C ₁₂ H ₂₄	II фр.	135 – 139	1.479	0.8485	245	83.1
		куб. ост.	–	1.466	0.8473	417	11.3
4.	C ₁₄ H ₂₈	II фр.	167 – 170	1.482	0.8460	276	68.9
		куб. ост.	–	1.467	0.8451	475	18.6
5.	C ₁₆ H ₃₂	II фр.	194–201	1.484	0.8443	299	55.2
		куб. ост.	–	1.469	0.8435	531	21.8
6.	C ₁₈ H ₃₆	II фр.	219 – 223	1.485	0.8427	327	51.1
		куб. ост.	–	1.470	0.8421	584	23.4
T = 250 °C, время 1 ч							
1.	C ₁₂ H ₂₄	II фр.	136 – 140	1.480	0.8483	245	75.6
		куб. ост.	–	1.465	0.8475	417	23.3
2.	C ₁₄ H ₂₈	II фр.	166–168	1.483	0.8459	276	65.1
		куб. ост.	–	1.467	0.8452	475	29.8
3.	C ₁₆ H ₃₂	II фр.	193–198	1.484	0.8444	299	50.7
		куб. ост.	–	1.471	0.8434	531	28.9
4.	C ₁₈ H ₃₆	II фр.	221 – 226	1.486	0.8428	327	42.3
		куб. ост.	–	1.472	0.8419	584	35.1
5.	C ₂₀ H ₄₀	II фр.	254–263	1.487	0.8416	354	32.7
		куб. ост.	–	1.474	0.8407	643	36.2

* - на превращенный олефин

После отделения продуктов реакции от катализатора фильтрованием, разгонкой в вакууме выделяли две фракции и кубовый остаток, которые подвергали анализу. О структуре продуктов реакции судили по данным ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии, а также по их физико-химическим характеристикам, таким как показатель преломления, плотность, молекулярная масса и температура кипения. Первые фракции представляли собой не прореагировавшие олефины и продукты их изомеризации, вторые фракции - продукты монозамещения, кубовые остатки - преимущественно продукты дизамещения с некоторым содержанием полиалкилбензолов и продуктов олигомеризации α-олефинов. В ИК-спектрах первых фракций присутствовали сигналы от валентных колебаний в областях 1643 и 965 - 960 см⁻¹, характерные для α-олефинов и олефинов с внутренней двойной

связью. В ЯМР ^1H -спектрах отсутствовали сигналы фенильных протонов, в остальном спектры соответствовали характерным спектрам олефинов. В ИК-спектрах вторых фракций присутствовали четкие полосы поглощения в области $750 - 700 \text{ см}^{-1}$, характерные для продуктов монозамещения, в спектрах кубовых остатков сигналы в этой области уширены, имеются сигналы в области более высоких частот $900 - 860 \text{ см}^{-1}$. В ЯМР ^1H -спектрах вторых фракций и кубовых остатков присутствовали сигналы протонов ароматического кольца (6 - 7.8 м.д.) и протонов алкильной группы (0.8 - 2.8 м.д.), а также отсутствовали сигналы протонов двойной связи (5 - 5.5 м.д.). Соотношение интегральных интенсивностей алкильных и ароматических протонов вторых фракций отвечает продукту монозамещения, а кубовых остатков - продукту дизамещения. Аналогично, по совокупности всех спектральных и физико-химических характеристик, идентифицировались все полученные в дальнейшем продукты.

Выход продуктов монозамещения при проведении реакции при 80°C колеблется в широком интервале и достигает 83.1 % для додецилбензола. С увеличением длины алкильной цепи олефина от октена до додецена выход моноалкилбензолов растет. Дальнейшее увеличение длины цепи приводит к уменьшению выхода моноалкилбензолов, составляя 51.1 % для октадецена. Выход диалкилбензолов непрерывно растет с увеличением молекулярной массы α -олефина и для октадецена составляет 23.4 %. При проведении реакции при 250°C , несмотря на уменьшение продолжительности реакции с двух до одного часа, общий выход продуктов в реакции алкилирования аналогичным олефином выше, чем при 80°C . При этом в значительно большей степени образуются диалкилбензолы и в случае октадецена их выход превышает выход моноалкилбензолов на 3.5 %. При 250°C сохраняется тенденция уменьшения реакционной способности олефинов с увеличением их молекулярной массы.

Зависимость выхода продуктов алкилирования от молекулярной массы олефина при 80 и 250°C показывает, что отношение выхода дипроизводных к выходу монопроизводных растет с увеличением молекулярной массы олефина (рисунок 1).

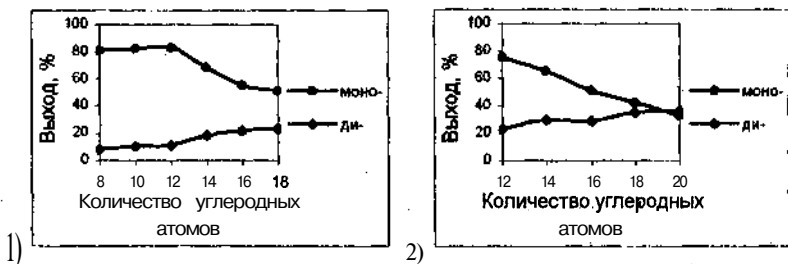


Рисунок 1. Зависимость выхода продуктов алкилирования от молекулярной массы α -олефина при температуре реакции 1) 80°C и 2) 250°C .

Различие в реакционной способности олефинов можно объяснить

следующим образом: с **удлинением** углеводородной цепи их активность в реакции **электрофильного** замещения увеличивается. Вместе с тем их адсорбция и заполнение больших полостей каркасной структуры монтмориллонита уменьшается **и**, как следствие, падает доступность реакционных центров. Это приводит к уменьшению конверсии **олефинов** в процессе **алкилирования** и способствует протеканию побочных реакций, например, реакции **олигомеризации**. С увеличением молекулярной массы **моноалкилбензолов**, они труднее вымываются из пор катализатора, что способствует повторному **алкилированию** и приводит к увеличению выхода продуктов **дизамещения**.

Алкилирование бензола широкими (промышленными) фракциями α -олефинов $C_{12}H_{24} - C_{14}H_{28}$, $C_{16}H_{32} - C_{18}H_{36}$, $C_{20}H_{40} - C_{26}H_{52}$ при 80 и 250 °С привело к совместному получению смеси продуктов реакции и подтвердило закономерности, обнаруженные для узких фракций.

В следующей серии опытов в реакцию алкилирования были вовлечены производные бензола и нафталин (таблица 2).

Таблица 2. Алкилирование АРУ олефинами на Н/НН₃-бентоните и физ.-хим. характеристики продуктов. АРУ / олефин 10:1 (мольн.), АРУ / КТ 1:1 (масс.).

№	АРУ	Олефин	Т _{реакц.} , °С	Время реакц., ч	Физ.-хим. свойства продуктов реакции				Выход**, %
					Т _{кип. фр.}	n_D^{20}	d_4^{20}	М	
1.	Толуол	$C_{12}H_{24}$	160	2	142 – 148	1.463	0.8246	262	78.7
2.	Этилбензол	$C_{12}H_{24}$	160	2	159 – 166	1.483	0.8332	276	71.4
3.	м-Ксилол	$C_{12}H_{24}$	160	2	161 – 164	1.504	0.8721	273	64.3
4.	Нафталин	$C_{12}H_{24}$	160	2	182 – 191	1.528	0.8348	295	18.7
5.	Толуол	$C_{14}H_{28}$	160	2	152 – 157	1.490	0.8449	291	72.8
6.	Толуол	$C_{12}H_{24}^*$	160	2	143 – 147	1.465	0.8240	259	69.7
7.	Толуол	$C_{12}H_{24}$	250	0.5	142 – 147	1.463	0.8243	263	51.3
8.	Толуол	$C_{12}H_{24}$	250	1	145 – 153	1.465	0.8241	264	57.3
9.	м-Ксилол	$C_{12}H_{24}$	250	0.5	159 – 163	1.503	0.8720	275	31.5
0.	Толуол	$C_{14}H_{28}$	250	0.5	154 – 160	1.491	0.8439	275	45.4
1.	Толуол	$C_{12}H_{24}^*$	250	0.5	140 – 148	1.464	0.8247	262	41.4

* - тетрамер пропилена, ** - на превращенный олефин

В отличие от бензола, здесь происходит присоединение одной молекулы **олефина** к АРУ и выходы продуктов реакции в сравнимых условиях ниже. Например, при **алкилировании додецен-1** в течение 1 ч. при $t = 250$ °С для бензола выход равен - 98.9 %, а для толуола - 57.3 %. Другое отличие заключается в существенном влиянии продолжительности реакции на выход продукта. По реакционной способности АРУ располагаются в ряд: толуол > **этилбензол** > **м-ксилол** > нафталин, а **олефины** в ряд: додецен > **тетрадецен** > **тетрамеры** пропилена.

Была исследована возможность повторного использования катализатора БН на примере алкилирования бензола **додецен**ом при 80 °С.

Показано, что высокая активность катализатора сохраняется в течение 2-х опытов (94.4 и 88.3 %). С увеличением количества опытов до 4-х выход продуктов последовательно падает до 51.2 и 36.9 %. Термообработка катализатора полностью восстанавливает его активность. Выход продуктов реакций оставался постоянным на протяжении 38 циклов "реакция - термообработка". Таким образом, показана принципиальная возможность получения высших алкилароматических соединений с высокими выходами при использовании H/NH_3 -формы бентонитовой глины.

Алкилирование АРУ на бентонитах, модифицированных солями металлов.

Для увеличения кислотности катализаторов и стабилизации их каркасной структуры H/NH_3 -форма бентонита была обработана солями поливалентных металлов. По разработанной нами методике получены образцы катализаторов, включающие ионы Be^+ , Sr^{2+} , Cd^+ , Ca^+ , Zn^+ , Ba^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Nd^{2+} , La^+ , а также образцы, содержащие двойное или тройное сочетание ионов металлов. На примере реакции алкилирования бензола додеценом-1 выявлены наиболее активные формы модифицированных бентонитов по выходу монододецилбензола на превращенный додецен-1 (таблица 3).

Таблица 3. Каталитические свойства H/NH_3 -бентонита, модиф. солями металлов.

Бензол / олефин 10:1 (мольн.), бензол / КТ 1:1 (масс.), $T = 80^\circ\text{C}$, время 2 ч.

№	1.	1.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Форма КТ	H/NH_3	Be-	Sr-	Cd-	Ca-	Zn-	Ba-	Mg-	Co-	Nd/ Ca-	La/ Ca-	Nd/ Ca/ Co-	La/ Ca/ Co-	Nd/ Co-
Выход*, %	83.1	82.9	83.1	3.3	83.6	84.1	84.5	88.1	89.7	92.4	93.1	94.2	95.1	96.1

* - выход додецилбензола на превращенный олефин

Установлено, что активность модифицированного катализатора возрастает по сравнению с B_H -формой и, начиная со Sr, увеличивается в приведенном ряду. Из полученных данных следует, что высокие выходы додецилбензола достигаются как при введении в H/NH_3 -форму бентонита катионов кобальта, так и при модификации катализатора солями лантана и неодима в сочетании с ионами кальция и кобальта. Увеличение выхода продуктов при модификации природной глины солями металлов второй группы по сравнению H/NH_3 -формой связано, по-видимому, с тем, что при температурной обработке обменные катионы Me^{2+} перемещаются из больших полостей, где протекает каталитическая реакция, в недоступные места каркасной решетки бентонита и стабилизируют ее. При этом, активность катализатора возрастает.

Повышение каталитической активности и селективности по моноалкилбензолу солями кобальта можно объяснить в соответствии с литературными данными - образованием аквакомплекса кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в больших полостях каркасной структуры монтмориллонита, в результате

гидролиза, которого при термической обработке на поверхности катализатора появляется дополнительный спектр кислотных центров.

Катионы редкоземельных металлов La , Nd^{2+} выполняют роль кислотных центров **Льюиса**, обладающих большим числом электронных вакансий. Взаимодействие протонных и **апротонных** центров и их взаимное участие в **процессе алкилирования** приводит к возрастанию подвижности протона благодаря индуктивному влиянию **Льюисовского** центра на электронную пару кислотной **ОН-группы**.

В целях экономической целесообразности, дальнейшие исследования проводились с использованием природной глины, модифицированной ионами кобальта - B_{Co} . Представлены данные по **алкилированию** АРУ додеценом, тетрадеценом и тетрамерами пропилена (таблица 4).

Таблица 4. Алкилирование АРУ олефинами на B_{Co} -форме бентонита и физ.-хим. характеристики продуктов. АРУ / олефин 10:1 (мольн.), АРУ/КТ 1:1 (масс.).

№	АРУ	Олефин	Т _{реакц.} , °С	Время реакц., ч	Физ.-хим. свойства продуктов реакции				Выход**, %
					Т _{кип. фр.}	∇	d_4^{20}	М	
1.	Бензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	135 – 140	1.478	0.8485	245	93.3
2.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	4	145 – 151	1.464	0.8243	263	78.7
3.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	1	142 – 148	1.466	0.8248	262	56.7
4.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	141 – 152	1.463	0.8246	261	83.3
5.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	3	144 – 149	1.464	0.8241	258	88.4
6.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	4	145 – 151	1.463	0.8243	263	68.7
7.	Этилбензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	164 – 169	1.484	0.8330	272	79.6
8.	<i>i</i> -Рг-бензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	171 – 175	1.482	0.8360	286	70.9
9.	<i>n</i> -Ксилол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	155 – 161	1.494	0.8590	271	78.5
0	<i>o</i> -Ксилол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	163 – 166	1.486	0.8614	272	64.0
1	<i>m</i> -Ксилол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	160 – 165	1.501	0.8716	275	68.3
2	Нафталин	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	181 – 189	1.526	0.8352	295	22.0
3	Бензол	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	160	2	142 – 147	1.495	0.8324	273	88.7
4	Толуол	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	160	2	153 – 158	1.492	0.8444	290	79.3
5	Бензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}^*$	160	2	134 – 139	1.475	0.8482	246	86.9
6	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}^*$	160	2	143 – 149	1.464	0.8249	264	78.4
7	Бензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	250	0.5	136 – 142	1.481	0.8483	244	79.4
8	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	250	0.5	141 – 146	1.465	0.8239	258	62.4
9	<i>m</i> -Ксилол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	250	0.5	158 – 164	1.502	0.8722	273	38.7

* - тетрамер пропилена, ** - на превращенный олефин

Зависимость выхода продуктов от строения ароматического углеводорода и олефина на Co -форме бентонита такая же, какая наблюдается на H/NH_3 -форме. Так, увеличение продолжительности реакции, несмотря на более низкую температуру реакции, приводит к возрастанию количества продуктов монозамещения, выход которых при 160 °С (2 часа) и при 250 °С (0.5 часа) для бензола составил 93.3 и 79.4 %, соответственно.

толуола 83.3 и 62.4 %, *м*-ксилола 68.3 и 38.7 %, соответственно. Выход продуктов **монозамещения** в реакциях с **додеценом-1** при прочих равных условиях убывает в ряду бензол (93.3 %), толуол (83.3 %), **этилбензол** (79.6 %), *п*-ксилол (78.5 %), **изопропилбензол** (70.9 %), *м*-ксилол (68.3 %), *о*-ксилол (64 %), нафталин (22 %). Увеличение времени реакции до определенного предела положительно влияет на выход продукта, а затем его количество снижается, что связано с образованием **полиалкилзамещенных** ароматических углеводородов (рисунок 2).

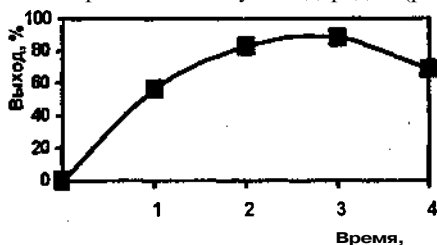


Рисунок 2. Скорость **накопления** моноалкилзамещенного толуола в его реакции с **додеценом-1**.

Из сравнения выходов продуктов **монозамещения** на H/NH_3 - и Co -формах катализатора видно, что модифицированная ионами кобальта природная глина значительно активнее **B_H -формы** (таблица 5).

Таблица 5. Выходы продуктов алкилирования АРУ олефинами на B_H - и B_{Co} -формах бентонита. АРУ / олефин 10:1 (мольн.), АРУ / КТ 1:1 (масс.).

№	АРУ	Олефин	$T_{\text{реакц.}}$ С	Время реакц., ч	Выход**, %	
					B_H	B_{Co}
1.	Бензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	83.1	93.3
		$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$			77.6	88.7
		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}^*$			75.4	86.9
2.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	78.7	83.3
		$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$			72.8	79.3
		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}^*$			69.7	78.4
3.	Этилбензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	64.7	79.6
4.	<i>м</i> -Ксилол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	64.3	68.3
5.	Нафталин	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	160	2	18.7	22.0
6.	Бензол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	250	0.5	72.9	79.4
7.	Толуол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	250	0.5	51.3	62.4
8.	<i>м</i> -Ксилол	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	250	0.5	31.5	38.7

* - **тетрамер пропилена**, ** - на превращенный олефин

Отдельно было изучено **алкилирование** бензола узкой фракцией **тетракозена** в присутствии Co -модифицированной глины в различных условиях. Необходимость данного исследования связана с тем, что в настоящее время фракция $\text{C}_{18}\text{--C}_{24}$, производимая на ОАО "Нижнекамскнефтехим", не используется, и было важно осуществление

синтеза высших алкилбензолов, как одного из вариантов применения этой фракции. Удалось получить тетракозилбензолы с выходом 50.7 %.

Для расширения возможности использования катализатора B_{Co} была получена гранулированная форма Со-модифицированного бентонита и в ее присутствии были проведены реакции алкилирования АРУ олефинами. Исследование показало, что закономерности, найденные для не гранулированной формы сохраняются (таблица 6). При этом выходы продуктов на гранулированной и не гранулированной близки.

Таким образом, показаны высокие каталитические свойства B_{Co} при алкилировании АРУ олефинами.

Таблица 6. Алкилирование АРУ олефинами на гранулированном КТ БСО и физ.-хим. характеристики продуктов. АРУ / олефин 10:1 (мольн.), АРУ / КТ 1:1 (масс.).

№	АРУ	Олефин	$T_{реакц.}, ^\circ C$	Время реакц., ч	Физ.-хим. свойства продуктов реакции				Выход*, %
					$T_{кип. фр.}$	n_D^{20}	d_4^{20}	M	
1.	Бензол	$C_{12}H_{24}$	160	2	38 - 142	.479	.8480	246	92.9
2.	Бензол	$C_{12}H_{24}$	250	0.5	35 - 140	.477	.8482	245	79.2
3.	Толуол	$C_{12}H_{24}$	160	2	40 - 148	.468	.8241	260	82.8
4.	Толуол	$C_{12}H_{24}$	250	0.5	41 - 146	.466	.8245	256	62.1
5.	м-Ксилол	$C_{12}H_{24}$	160	2	59 - 164	.503	.8713	273	67.9
6.	м-Ксилол	$C_{12}H_{24}$	250	0.5	60 - 166	.501	.8719	274	38.4
7.	Бензол	$C_{14}H_{28}$	160	2	45 - 149	.493	.8321	274	88.4
8.	Толуол	$C_{14}H_{28}$	160	2	51 - 159	.494	.8440	289	79.1

* - на превращенный олефин

Алкилирование нафталина, 2-метилнафталина высшими α-олефинами с использованием КТ B_{Co} и $B_{Co/Ni}$

Получение высших алкилнафталинов имеет большое практическое значение, так как алкилированные нафталины являются основой для получения специальных масел и рабочих жидкостей, применяемых в жестких условиях эксплуатации. В связи с этим, представляло интерес изучить процесс алкилирования нафталина и метилнафталина. Алкилирование нафталина додеценом-1, при 160 °С на бентонитах БН и B_{Co} , как ранее было показано, приводит к образованию додецилнафталина с выходом 18.7 и 22 %, соответственно. С целью увеличения выхода алкилнафталинов, в качестве катализатора алкилирования были выбраны бентониты, модифицированные не только солями кобальта, но и смесью солей кобальта и неодима (таблица 7).

Из таблицы видно, что при использовании Со-модифицированного катализатора с повышением температуры со 160 до 300 °С выход моноалкилнафталинов увеличивается с 22 до 68 %. При температурах реакции 160 и 200 °С в алкилате отсутствуют дидодецилнафталины, тогда как при 300 °С их содержание в алкилате составляет 6 %.

Таблица 7. Условия проведения и выходы продуктов реакции алкилир. нафталина.

	Оле- фия	КТ	Т _{реакц.} , °С	Время реакц., ч.	Нафт./ олефин (мольн.)	Нафт./ КТ (масс.)	Выход продуктов*, %		
							моно-	ди-	общий
1.	C ₁₂ H ₂₄	Со	160	2,5	1 1	1 1	22	—	22
2.	C ₁₂ H ₂₄	Со	200	2	1 1	1 1	27	—	27
3.	C ₁₂ H ₂₄	Со	300	2	1 3	1 1	68	6	74
4.	C ₁₂ H ₂₄	Со/Nd	200	2	1 1	1 1	34	2	36
5.	C ₁₂ H ₂₄	Со/Nd	300	2	1 1	1 1	52	13	65
6.	C ₁₂ H ₂₄	Со/Nd	300	2	1 3	1 1	57	22	79
7.	C ₁₄ H ₂₈	Со/Nd	300	2	1 3	1 1	50	23	73
8.	C ₁₆ H ₃₂	Со/Nd	300	2	1 1	1 1	38	18	56
9.	C ₁₆ H ₃₂	Со/Nd	300	2	1 3	1 1	41	24	65
10.	C ₁₆ H ₃₂	Со/Nd	300	3	1 3	1 1	48	34	82
11.	C ₁₆ H ₃₂	Со/Nd	300	2	1 3	1 : 25	36	26	62
12.	C ₁₈ H ₃₆	Со/Nd	300	2	1 3	1 1	37	25	62
13.	C ₂₀ H ₄₀	Со/Nd	300	2	1 3	1 1	33	27	60

* - на превращенный олефин

Применение модифицированной солями кобальта и неодима бентонитовой глины в реакции нафталина с додецемом-1, в отличие от реакции в присутствии B_{Со}, приводит к увеличению общего выхода алкилата. При этом становится значительным содержание в нем дидодецилнафталинов. Мольный избыток олефина способствует увеличению выхода продуктов реакции до 79 %, в том числе и диалкилнафталинов до 22 %.

При взаимодействии нафталина с тетрадецемом-1 и более высокомолекулярными олефинами в присутствии катализатора B_{Со/Nd} общий выход продуктов по сравнению с додецемом-1 уменьшается соответственно с 79 до 60 % (для козена-1) с одновременным повышением выхода диалкилнафталинов. Увеличение продолжительности реакции с 2 до 3 часов приводит к повышению выхода моно- и диалкилнафталина с 65 до 82 % для гексадецена-1. Выход диалкилнафталина составляет 34 %, что на 10 % превышает выход дипроизводных при времени реакции 2 часа.

Таким образом, в сравнимых условиях выход продуктов уменьшается в ряду C₁₂H₂₄ > C₁₄H₂₈ > C₁₆H₃₂ > C₁₈H₃₆ > C₂₀H₄₀. Вместе с тем, при уменьшении общего выхода продуктов реакции наблюдается заметное увеличение выхода дипроизводных. Аналогичный эффект наблюдается при повышении температуры, продолжительности реакции и применении мольного избытка олефина.

При алкилировании 2-метилнафталина высшими α-олефинами на Со-форме природной глины в температурном интервале 250 - 300 °С происходит образование продукта моноприсоединения олефина к 2-метилнафталину (таблица 8). Здесь сохраняются тенденции уменьшения реакционной способности олефинов с увеличением их молекулярной массы, обнаруженные в реакции нафталина с олефинами. Таким образом,

показана высокая **активность** бентонитов B_{Co} и $B_{Co/Na}$ в реакциях алкилирования нафталина и 2-метилнафталина высшими α -олефинами.

Таблица 8. Условия проведения, физ.-хим. характеристики и выходы продуктов реакции алкилирования 2-метилнафталина **олефинами** на B_{Co} -форме бентонита.
2-метилнафталин / олефин 1:1 (мольн.), 2-метилнафталин / КТ 1:1 (масс.).

№	Олефи	$T_{реакц.}, ^\circ C$	Время реакц., ч	Физ.-хим. свойства продуктов реакции				Выход*, %
				$T_{кип. фр.}$	n_D^{20}	d_4^{20}	M	
1.	$C_{12}H_{24}$	250	4	195 – 220	1.516	0.9047	305	78
2.	$C_{12}H_{24}$	300	4	185 – 215	1.519	0.9088	301	90
3.	$C_{14}H_{28}$	250	4	210 – 225	1.511	0.8813	335	49
4.	$C_{14}H_{28}$	250	4	205 – 220	1.507	0.8811	332	72
5.	$C_{14}H_{28}$	300	4	215 – 225	1.509	0.8825	329	84
6.	$C_{16}H_{32}$	250	4	240 – 260	1.504	0.8780	356	68
7.	$C_{16}H_{32}$	300	4	235 – 255	1.502	0.8776	363	80
8.	$C_{18}H_{36}$	250	4	260 – 275	1.497	0.8732	388	65
9.	$C_{18}H_{36}$	300	4	265 – 280	1.493	0.8734	393	77
0	$C_{20}H_{40}$	300	4	290 – 310	1.489	0.8672	417	75
1	$C_{22}H_{44}$	300	4	320 – 335	1.491	0.8624	444	73

* – на превращенный олефин

Определение оптимальных условий процессов алкилирования в присутствии Co -модифицированных природных бентонитов.

Используя метод планирования эксперимента, в присутствии бентонита, модифицированного ионами Co^{2+} , проведено определение оптимальных условий процессов алкилирования бензола додеценем-1 и тетракозеном-1, а так же алкилирования нафталина додеценем-1 путем построения для них регрессионных моделей второго порядка. На основании предварительно проведенных исследований выбраны независимые переменные, оказывающие наибольшее влияние на ход процессов и границы их варьирования. Варьировались следующие факторы: температура и продолжительность реакции, соотношения АРУ/олефин и АРУ/КТ (таблица 9). План экспериментов был сгенерирован в программе "DStat". Функцией отклика, являлся выход продуктов реакций - $Y_{экс.}$

Таблица 9. Факторы, оказывающие наибольшее влияние на ход процессов алкилирования и границы их варьирования.

Процесс алкилирования	$C_6H_6 + C_{12}H_{24}$		$C_6H_6 + C_{24}H_{48}$		$C_{10}H_{18} + C_{12}H_{24}$	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min
Температура (X_1), $^\circ C$	80	160	250	350	200	300
Время реакции (X_2), час	1.5	2.5	1	3	2	4
Соот. АРУ/олефин (X_3), моль	5 : 1	10 : 1	5 : 1	10 : 1	1 : 1	1 : 5
Соот. АРУ/КТ (X_4), масс.	0.5 : 1	1 : 1	0.5 : 1	1 : 1	0.75	1.25

По матрицам эксперимента были проведены реакции алкилирования в количестве: 15 - для процесса $C_6H_6 + C_{12}H_{24}$, 9 - для процесса $C_6H_6 + C_{24}H_{48}$ и 15 - для процесса $C_{10}H_8 + C_{12}H_{24}$. После проведения экспериментов, полученные выходы реакций были использованы для получения уравнений регрессий. После вычисления коэффициентов регрессии, их оценки и отсеивания незначимых, уравнения регрессий представлены в следующем виде:

$$\text{Для } C_6H_6 + C_{12}H_{24}: Y_{расч} = 62.055 - 2.717 \cdot X_1 + 7.839 \cdot X_2 + 11.980 \cdot X_4 + 5.828 \cdot X_1 \cdot X_2 + 4.573 \cdot X_1 \cdot X_4 - 4.276 \cdot X_2 \cdot X_4 - 1.250 \cdot X_3 \cdot X_4 + 34.276 \cdot X_1^2 - 3.968 \cdot X_2^2 - 14.007 \cdot X_3 + 8.572 \cdot X_4^2$$

$$\text{Для } C_6H_6 + C_{24}H_{48}: Y_{расч} = -98.517 + 16.080 \cdot X_2 + 13.044 \cdot X_3 + 121.380 \cdot X_4 - 3.610 \cdot X_2^2 - 0.675 \cdot X_3^2 + 2.413 \cdot X_4^2$$

$$\text{Для } C_{10}H_8 + C_{12}H_{24}: Y_{расч} = -172.361 + 0.293 \cdot X_1 + 60.689 \cdot X_2 + 1.202 \cdot X_3 + 88.491 \cdot X_4 - 9.217 \cdot X_2^2 - 19.472 \cdot X_4^2$$

Анализ уравнений показал, что они адекватно описывают опытные данные, что следует из сопоставления расчетных и табличных значений критерия Фишера и Стьюдента. На основании уравнений определены оптимальные значения процессов (выходные факторы) (таблица 10).

Таблица 10. Оптимальные условия и выходы процессов алкилирования.

Процесс алкилирования	$C_6H_6 + C_{12}H_{24}$	$C_6H_6 + C_{24}H_{48}$	$C_{10}H_8 + C_{12}H_{24}$
Температура (X_1), °C	160	250	300
Время реакции (X_2), час	1.86	2.2	4
Соот. АРУ/олефин (X_3), моль	7.39 : 1	5 : 1	1 : 4.25
Соот. АРУ/КТ (X_4), масс.	1 : 1	1 : 1	1 : 1.25
Выход, %	97.3	66.1	99.5

Выходы алкилбензолов в найденных оптимальных условиях составили на лабораторной и опытной установках, соответственно, для додецена-1 96.2 и 94.6 % и для тетракозена-1 - 65.8 и 62.7 %. Следует отметить, что в промышленных условиях в присутствии $AlCl_3$ выход додецилбензолов составляет в среднем 87 - 90 % в зависимости от исходного олефина. Выход продукта монозамещения в реакции алкилирования нафталина додеценом-1 на лабораторной установке в найденных оптимальных условиях составил 98.6 %.

На основании полученных данных предложена принципиальная схема алкилирования АРУ высшими α -олефинами (рисунок 3).

Исследование кинетических закономерностей реакции алкилирования.

Кинетические закономерности изучали в модельной реакции алкилирования бензола деценом-1, в котором первоначально отсутствовали изомеры. Исходили из ряда допущений: реакция протекает только с образованием децилбензола и она необратима, побочные реакции имеют место в столь незначительной степени, что их вкладом можно

пренебречь, реакция имеет первый порядок по децену. Необратимость реакции можно допустить на основании высокого выхода децилбензола.

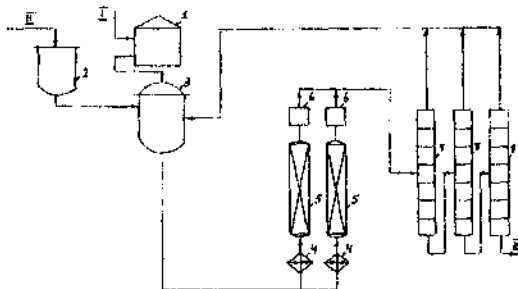


Рисунок 3. Принципиальная схема алкилирования АРУ высшими α-олефинами на Со-модифицированной природной глине: I - олефин, II - АРУ, III — продукты реакции, 1 — дозатор олефина, 2 — дозатор АРУ, 3 - расходная емкость, 4 - теплообменники сырья, 5 - алкилаторы-регенераторы, 6 - фильтры, 7 - ректификационные колонны.

Первоначально нами было изучено поведение децена-1 на исследуемом катализаторе в отсутствии бензола. Выяснилось, что в интервале температур от 70 до 85 °С децен-1 с высокой скоростью образует равновесную смесь с тремя другими изомерами по положению двойной связи. При этом содержание изомеров децена-1 не превышает 10 %. Поэтому влиянием изомеризации на процесс алкилирования решено было пренебречь и константы скоростей реакций алкилирования определяли по изменению суммарной концентрации всех изомеров децена. При обработке полученных данных было использовано кинетическое уравнение первого порядка. Реакцию алкилирования бензола α-деценом проводили при двух различных начальных концентрациях децена-1 в инертном растворителе - *н*-декане, при температурах: 70, 75, 80, 85 °С. Начальное мольное соотношение бензола к децену равнялось 10 к 1 и 5 к 1. Концентрации изомеров децена в различные моменты времени определяли хроматографически. Константы скоростей реакции алкилирования, определены через скорости реакций в начальный момент времени:

	70 °С	75 °С	80 °С	85 °С
1:5	$k_1 = 1.946 \cdot 10^{-3}$	$k_1 = 2.624 \cdot 10^{-3}$	$k_1 = 3.781 \cdot 10^{-3}$	$k_1 = 5.329 \cdot 10^{-3}$
1:10	$k_1 = 1.938 \cdot 10^{-3}$	$k_1 = 2.637 \cdot 10^{-3}$	$k_1 = 3.763 \cdot 10^{-3}$	$k_1 = 5.342 \cdot 10^{-3}$

Близкие значения констант скоростей были получены с использованием формулы: $k = \ln(C_0/C) \cdot 1/\tau$. Линейная зависимость логарифма отношения концентраций от времени (рисунок 4) показывает, что константы скорости одинаковы при одной температуре и подтверждает первый порядок изучаемой реакции по децену. Определение порядка реакции по формуле $n = \lg(w_{0.2}/w_{0.1})/\lg(C_{0.2}/C_{0.1})$ дало величину, близкую к единице. По уравнению Аррениуса была определена энергия активации процесса. Ее значение равно 70 + 4 кДж/моль.

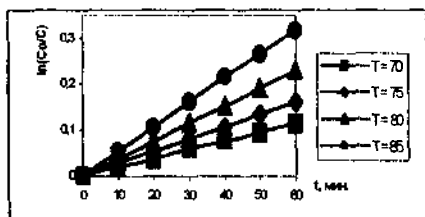


Рисунок 4. Зависимость логарифма отношения концентрации дещена в начальный и текущий момент времени от времени.

Близость теплот адсорбции бензола и дещена (57.4 и 57.6 кДж/моль, соответственно) позволяет предположить, что дещен и бензол будут конкурировать в занятии реакционных центров катализатора, а в условиях мольного избытка бензола в реакции **жидкофазного алкилирования** можно считать, что бензол будет занимать больше активных центров катализатора и, тем самым, будет защищать кислотные центры от дезактивирующего действия **дещена-1**, контакт молекул которого с **кислотными центрами** катализатора может привести к **закоксованию** последнего. Поэтому основным продуктом реакции будет продукт монозамещения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

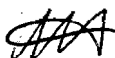
1. Изучена структура, химический и **гранулометрический** состав бентонитовой глины Татарстана и показана возможность ее использования для приготовления эффективных катализаторов алкилирования ароматических углеводородов высшими **олефинами**.
2. Получены новые каталитические системы на основе природных бентонитовых глин в **H/NH₃-форме** и **металл-модифицированной** форме. Для модификации были использованы соли следующих металлов и их сочетаний: **Be, Sr, Cd, Ca, Zn, Ba, Mg, Co, Nd/Ca, La/Ca, Nd/Ca/Co, Nd/Co, La/Ca/Co**. Показано, что наиболее активными являются глины, модифицированные солями кобальта и солями лантана и неодима в сочетании с катионами кальция и кобальта.
3. Определены количественные характеристики реакции алкилирования бензола, нафталина и их гомологов в присутствии **H/NH₃-формы, Co-формы и Co/Nd-формы** природной бентонитовой глины.
4. Показана одинаковая активность в реакциях алкилирования гранулированной и не гранулированной форм модифицированной **бентонитовой** глины. Установлено, что при алкилировании ароматических углеводородов высшими **α-олефинами** в присутствии новых каталитических систем **реакционная способность α-олефинов** падает с увеличением молекулярной массы олефина. По реакционной способности АРУ располагаются в ряд: бензол > толуол > **этилбензол** > **n-ксилол** > **изопропилбензол** > **m-ксилол** > **o-ксилол** > нафталин.
5. Получены уравнения регрессии и определены оптимальные условия для процессов алкилирования бензола **α-додеценом** и **α-тетракозеном**,

- и нафталина **α -додецен**ом на Со-модифицированном катализаторе.
6. Кинетические параметры реакции алкилирования бензола **децен**ом-1 в присутствии Со-модифицированного бентонита дают возможность определять характеристики промышленных реакторов алкилирования в выбранном диапазоне температур.
 7. Совокупность исследований позволила разработать рациональный, безотходный, экологически безопасный способ получения высших **алкилароматических** углеводородов в присутствии новой каталитической системы - Со-модифицированного бентонита.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Э.Р. Мустакимов, Н.В. Григорьев, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди. О каталитической активности модифицированной природной глины в реакции алкилирования нафталинов высшими **α -олефинами**. / Труды регион. **научн.-практич.** семинара РФФИ. Казань. - 2002 - с. 128 - 129.
2. Э.Р. Мустакимов, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди. Модифицированные бентониты в реакциях алкилирования бензола высшими **α -олефинами**. / Труды регионального научно-практического семинара РФФИ. Казань. - 2002 - с. 129 - 131.
3. Э.Р. Мустакимов, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди. Алкилирование ароматических углеводородов высшими **α -олефинами** на модифицированной природной глине. / Труды регионального научно-практического семинара РФФИ. Казань. - 2002 - с. 134 - 135.
4. Э.Р. Мустакимов, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди. Реакционная способность модифицированных бентонитов в реакциях алкилирования бензола высшими **α -олефинами**. / Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2003 - т. 46, вып. 1 - с. 141 - 146.
5. Э.Р. Мустакимов, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди. Алкилирование ароматических углеводородов высшими **α -олефинами** на модифицированной природной глине. / Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2003 - т. 46, вып. 1 - с. 53 - 56.
6. Э.Р. Мустакимов, Н.В. Григорьев, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди. Синтез высших **алкилнафталинов** с использованием модифицированных бентонитов. / Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2003 - т. 46, вып. 1 - с. 79 - 84.

Соискатель



Э.Р. Мустакимов

Заказ

180

Тираж 80 экз.

офсетная лаборатория КГТУ
420015, Казань, К. Маркса, 68